

**Nickel I ctrod for alkaline batt ri s**Patent Number:  US4546058

Publication date: 1985-10-08

Inventor(s): CHARKEY ALLEN (US); JANUSZKIEWICZ STANLEY (US)

Applicant(s): ENERGY RES CORP (US)

Requested Patent:  JP61158667

Application Number: US19840680975 19841212

Priority Number(s): US19840680975 19841212

IPC Classification:

EC Classification: H01M4/32, H01M4/62CEquivalents: DE3569637D,  EP0184830, B1, JP1775250C, JP4067752B

---

**Abstract**

---

A nickel electrode including a conductive support and a layer on the support including a mixture of a nickel active material and a graphite diluent containing a spinel type oxide, the spinel type oxide having the formula M<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, where M<sub>2</sub> is Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn or Cd, or combinations thereof, and having a weight which is in the range of 1-30 percent of the weight of the diluent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-158667

⑤ Int.Cl.  
H 01 M 4/62識別記号  
C-2117-5H

④ 公開 昭和61年(1986)7月18日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称	アルカリ電池のためのニッケル電極	
⑦ 発明者	アレン・チャーキー	②特願 昭60-271726 ②出願 昭60(1985)12月4日
優先権主張	③1984年12月12日 ③米国(US)①680975	
⑧ 発明者	スタンレー・ヤヌスキ -ウイツツ	
⑨ 出願人	エナジー・リサーチ・ コーポレーション	アメリカ合衆国コネチカット州06804, ブルックフィールド, ロングメドウ・ヒル・ロード (番地なし) アメリカ合衆国マサチューセッツ州01075, サウス・ハドレイ, ピットロフ・ロード 109番 アメリカ合衆国コネチカット州06810, ダンベリー, グレートバスチユアーロード 3番
⑩ 代理人	弁理士 秋沢 政光	外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

アルカリ電池のためのニッケル電極

## 2. 特許請求の範囲

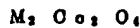
(1) 電気的に伝導性の支持体；及び前記支持体

上の層を含むニッケル電極であつて、

前記層がニッケル活性物質とスピネルタイプの酸化物を含有する導電性のグラファイト希釈剤との混合物を含み、

前記スピネルタイプの酸化物が

## (1) 一般式

(式中、  $M_2$  は  $O_0$ 、  $Ni$ 、  $Mn$ 、  $Fe$ 、  $Co$ 、  $Zn$  または  $O_d$  あるいはそれらの組合せである) を有しそして

(2) 前記希釈剤の重量の 1 ~ 30 パーセントの範囲内の重量を有する、

ことを特徴とするニッケル電極。

(2) 前記スピネル酸化物が  $O_0 O_{0.5} O_4$  である特許請求の範囲第 1 項に記載の電極。(3) 前記スピネル酸化物が  $NiO_{0.5} O_4$  である特

許請求の範囲第 1 項に記載の電極。

(4) 前記スピネル酸化物が  $MnO_{0.5} O_4$  である特許請求の範囲第 1 項に記載の電極。

(5) 前記ニッケル活性物質が水酸化ニッケルである特許請求の範囲第 2 項に記載の電極。

(6) 前記層中に含まれた結合剤をさらに含む特許請求の範囲第 5 項に記載の電極。

(7) 前記結合剤がポリテトラフルオロエチレンを含む特許請求の範囲第 6 項に記載の電極。

## 3. 発明の詳細な説明

## 本発明の背景

本発明はアルカリ電池に使用するための電極に関し、そしてさらに特定的にはニッケル活性物質を含有し且つその活性物質に電気的伝導性を与えるための導電性希釈剤としてグラファイトをさらに含有する電極に関する。

このタイプのニッケル電極は通常活性物質として  $Ni(OH)_2$  を使用しそして対電極またはアノードとして  $O_d$ 、  $Zn$ 、  $H_2$  等を含有するアルカリ電池

に普通に使用される。これらの電極中の導電性グラファイト希釈剤は多くの従来の焼結ニッケル節り板構造の代りにてて来そして軽い重量及び費用的に安い電池システムを生ずる。

この電極の広く広められた使用に対する主要な欠点の一つは、酸素を過充電の際に発生するので長期間のサイクリング中、特に充電中現われるグラファイト酸化が起こることである。グラファイト酸化は、電極膨張として表われるニッケル電極の導電性の損失、増大した分極化、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 活性物質のより低い利用化及び減少したサイクル寿命を生ずる。アルカリ電解質中のグラファイトの酸化はまた、酸化反応の生成物である $\text{O}_2$ がさらに $\text{KOH}$ と反応して $\text{K}_2\text{O}_2$ を形成するので増大した $\text{K}_2\text{O}_2$ 濃度を生ずる。 $\text{Ni}-\text{Cd}$ アルカリ電池において、高い炭酸塩濃度はサイクリング中カドミウム短絡を生ずる $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度を増大し、これは、次にサイクル寿命を減少する。

グラファイト酸化を排除するかまたは非常に減少させる試みは、よりあらいグラファイト粒子の

使用、グラファイトの化学処理または熱処理及びこれらの方針の組み合せを包含した。すべてはグラファイト腐蝕の速度において、ほとんどかまたはまつたく改良を生じない。

さらに他の技術は金属性粉末（例えば、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ag}$ 等）添加物を含有するグラファイトのあらい粉末と焼結粉末との混合物の使用を包含する。低い酸素過電圧を有する金属元素の添加はグラファイトの安定性を幾分改良する傾向があるがしかしこれらの元素は経時にまた酸化されそしてニッケル電極のクーロン効率を減少させる。

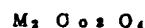
したがつて、本発明の目的はより長い寿命を示すグラファイト希釈剤を含有するニッケル電極を提供することである。

本発明の別の目的は希釈剤の減少された酸化を示すグラファイト希釈剤を含有するニッケル電極を提供することである。

本発明のなお別の目的は今迄に達成できなかつた量でグラファイト希釈剤を含有するニッケル電極を提供することである。

### 本発明の概要

本発明の原理に従えば、上記及び他の目的は導電性支持体及びニッケル活性物質とスピネルタイプの酸化物を含有する導電性グラファイト希釈剤との混合物を含む支持体上の層を含み、しかも該スピネルタイプの酸化物が一般式



（式中、 $\text{M}_2$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ または $\text{Cd}$ あるいはそれらの組合せである）を有しそして希釈剤の重量の1～30パーセントの範囲内である重量を有する電極において実現される。スピネルの重量についてさらに好ましい範囲は希釈剤の重量の5～25パーセントである。

上記に従うニッケル電極を使用するアルカリ二次電池は750サイクル以上の深い放電-再充電サイクリングを示すことが見出される。この電極に使用されるスピネル添加剤は充電中生ずる酸素発生のための部位を提供することによりグラファイトの耐酸化性を非常に改良すると信じられる。これらの活性部位がスピネル酸化物上に配置され

そしてこの表面上での酸素発生はグラファイト上よりも低い過電圧で生ずる。この処理によりサイクリング中グラファイトの導電性がまた保存されるので電池電圧においての改良がまた実現される。構造において同一であるがしかしスピネル酸化物添加のないコンパニオン電池は500サイクルの深い放電後容量(capacity)の損失を示し始める。

### 図面の簡単な記載

本発明の上記及び他の特徴そして種々の面は添付図面と一緒に次の詳細な記載を読むことによりさらに明らかになるだろう。

第1図は本発明の原理に従つた正ニッケル電極を有するニッケル-カドミウムアルカリ二次電池の600サイクル後の代表的な放電曲線を示しそして従来のタイプの正ニッケル電極を有する同様な対照電池の600サイクル後の代表的な放電曲線を示す。

第2図は、第1図の電池のアンペア-時容積を示す曲線を示す。

### 詳細な記載

上に示したように、本発明は導電性支持体及び活性物質とスピネルタイプの酸化物を含有するグラファイト導電性希釈剤との混合物から構成される層を含むニッケル電極を意図する。導電性支持体は、例えばニッケルめつきされた銅または銅のような他の支持体材料が使用されることが出来るけれども、好ましくはニッケル箔であり得る。グラファイト導電性希釈剤はロンザ・コーポレーション (Lonza Corp.) により製造された KS-44 が好ましい。

好ましいスピネルタイプの酸化物は式  $\text{CoO}_{0.5}\text{O}_4$  を有するコバルトコバルトスピネルである。式  $\text{M}_2\text{O}_{0.5}\text{O}_4$  を有する他のコバルトスピネルタイプの酸化物がまた使用されることが出来る。 $\text{M}_2$  のための代表的な物質は Ni, Mn, Fe, Cu, Zn 及び Cd である。これらのスピネルの混合物がまた使用されることができる。電極に寄与する全体のスピネルのための好ましい範囲は希釈剤の重量の 1~30 パーセントである。さらに好ましい範囲は希釈剤の重量の 5~25 パーセントである。

コバルトコバルトスピネル被覆グラファイト粉末は  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  塩のコントロールされた熱分解によりあるいはグラファイト上への  $\text{Co}(\text{OH})_2$  の沈殿そして次にコントロールされた熱分解により得られる。上記の方法は次の実施例により、さらに良く理解されることができる。

#### 実施例

コバルトスピネル酸化物を含有するグラファイト粉末が 300  $\text{mL}$  の蒸留水中に 190 グラムのグラファイト粉末を懸濁させることによりつくられた。次に、36.2 グラムの  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 100  $\text{mL}$  の水中に溶解させそしてグラファイト懸濁液に加えた。次に溶液の pH が 1.1 になるまで 38 パーセント  $\text{NH}_4\text{OH}$  の約 200  $\text{mL}$  を加え、この pH 点で  $\text{Co}(\text{OH})_2$  がこの溶液からグラファイト粉末懸濁液の表面に沈殿した。この時間中、機械的かきませにより溶液をたえずかきませた。次に溶液中の残留水を 37.7~8 °C (100 °F) で蒸発させそして次に粉末を 2 時間 250 °C で空気対流オープン中で加熱した。得られた粉末は X 線

ニッケル活性物質は  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  が好ましい。他の有用な活性物質は  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{Co}(\text{OH})_2$  の混合物及び  $\text{MnO}_2$  である。

結合剤を層のために使用することが好ましい。好ましい結合剤はポリテトラフルオロエチレンである。使用できる他の可能な結合剤はポリエチレン及びネオブレンラテックである。

本発明の特に好ましい態様においてニッケル電極はニッケル溶基体そして小さいパーセンテージの  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、コバルトコバルトスピネルを被覆したグラファイト粉末及びポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のような結合剤を含む  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  活性物質を含有する層を用いてつくられる。層はまず医者の材料を混合することにより形成されそして得られた混合物は非水性潤滑剤の助けをかりてドウ状の粘稠性に練られる。練られた混合物は次に圧延されてシートまたは層を形成し、これは次に溶上に横層されて 20~100 ミルそして好ましくは 40~80 ミルの範囲の厚さを有する完成した電極を生成する。

回折分析により式  $\text{CoO}_{0.5}\text{O}_4$  に相当することが同定されたコバルトスピネルを 5 重量含有した。

5 パーセントコバルトスピネルを含有するグラファイトを次にアルカリ電池のためのニッケル電極の形成における導電性希釈剤として使用した。66 パーセント  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 30$  パーセントスピネル処理グラファイト及び 4 パーセント PTFE を含有するニッケル活性材料を 20 アンペア一時容量ニッケルカドミウム電池のための正電極につくつた。活性物質、スピネル及び PTFE の混合物を、非水性潤滑剤の助けをかりてドウ状粘稠性に練つた。そのドウを細片に圧延そして約 35 パーセントの開口面積を有する穴のあいた 0.00508 cm (0.002") の厚さのニッケル溶基体と横層した。厚さにおいて約 0.2032 cm (0.080") の正極がしたがつて形成された。正材料の全体の量は 138 グラムであつた。

次に 140 グラムの全体の量の負活性材料 (液化カドミウム) を有する負電極がまた従来の方法で形成された。次に 35 パーセントの水酸化カリ

ウムを有しそして1重量パーセント水酸化リチウムを含有する水性電解液を有する適當な電池中に正電極及び負電極を配置した。0.0127cm(0.005")の厚さの不織ポリアミドペロン(Pellon)(ペロン・コーポレーション(Pellon Corporation))の一層及び微細孔性ポリプロピレンフィルムセルガード(Oelgard)K-306(セレネーゼ・コーポレーション(Celenese Corporation))の一層により正電極及び負電極が分離された。

上記方法において、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ または $\text{NiO}_2$ 塩から得られた化学的にまたは電気化学的に沈殿された粉末であり得る。グラファイトは40ミクロンの平均粒径を有するロンザ(Lonza)からのKS-44と名づけられた市販の合成グラファイト粉末であることができる。PTFEはデュポンテフロン粉末として市販されている粉末であつてよい。適當な溶媒はまた53.89°C(129°F)のアニリン点を有しそして65.5容量パーセントのパラフィン、32容量パーセントのナフテン及び2.5容量パーセントの

ングの過程における上記電池の容量維持を実験で示す。分かるようにその電池は、サイクル1での約22アンペア一時からサイクル750での約20アンペア一時までであるわずかな容量下り勾配だけを示す。

上記電池の性能を評価するための根拠を提供するため、第1図及び第2図はただその正電極組成に関してだけ本発明の電池と異なる比較または対照電池の放電及びサイクル性能を例示する曲線を破線でさらに示す。比較電池正電極は66パーセントの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、30パーセントの処理されていないグラファイト及び4パーセントのPTFEを含有する混合物からつくられた。対照電池の初期のアンペア一時容量は本発明のスピネル-添加剤電池と同様であつてそして対照電池は前に記載されたとおりの放電-再充電サイクリングに付された。

第1図から分かるように、600サイクル後の比較電池の放電容量は約18アンペア一時であつたが、しかるに、スピネル添加剤を含有する本発

芳香族の組成を有するシェル・ソル・B(Shell Sol B)石油溶媒として市販されている。

カドミウム活性物質はアサルコ・グループ(ASARCO Globe)ブランドのCdOとして知られている市販の酸化カドミウム粉末であつてよい。

上記実施例において記載された電池を反復放電-再充電サイクリングに付し、その場合において、2時間10アンペアで放電して20アンペア時の電池容量を除きそして次に6時間3.7アンペアで再充電して22.2アンペア時に戻した。その充電反応は充電の後の方の部分の間に酸素の同時発生とともに起こるのでニッケル電極容量の100パーセントを戻すためにほぼ10パーセントの過充電が必要とされる。0.9ボルトの電圧カットオフまで、50サイクル毎に電池は10アンペアの容量放電が与えられた。

第1図は上記方法に従つてつくられた電池について600サイクル後の代表的な放電曲線を実験で示す。

第2図は、次に750サイクル以上のサイクリ

明の電池は約21アンペア一時であつた。第2図をみてみると、比較電池は500サイクル後連続的に低下しそしてサイクル700で容量は約16アンペア一時まで下傾した。

500サイクル後の反復サイクリングについてその定格化アンペア一時出力を維持するための比較電池の不能な能力は保護されていないグラファイトの若干の酸化に起因する。グラファイトの酸化は電池中の増大した $\text{K}_2\text{O}_2$ 濃度を生じそして正電極の電気的伝導性における減少を生ずる。両方のこれらの状態はサイクリング中の減少された容量を生ずる。本発明に従つてつくられたスピネル-添加剤電池において、スピネルは、グラファイトを被覆することによるかあるいはそのより低い酸素過電圧の故に酸素発生が充電中優先的に生ずる可能性がある活性部位を提供することによるのいずれかによりグラファイトを酸化から保護すると信じられる。コバルトスピネル添加剤の長期間の有益な効果は、結果、特に酸化性条件下KOH電解液中でスピネル添加剤が極度に安定であるこ

とを示す容量の安定性を例示する第2図において示された結果によりさらに証拠づけられる。

本発明において使用されるスピネルは上に記載した方法以外の方法によりつくられることができることに留意されるべきである。例えば、金属性の直接熱分解または単純な酸化物成分の焼成スピネルを形成する二つの他の方法である。

あらゆる場合において、上記アレンジは本発明の適用を要する多くの可能な特定の類様の单なる例示にすぎないことが理解される。本発明の精神及び範囲から離れることなしに本発明の原理に従つて多くの及び種々の他のアレンジが容易に工夫されることができる。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の原理に従つた正ニッケル電極を有するニッケルーカドミウムアルカリ二次電池の600サイクル後の代表的な放電曲線を実施で示しそして従来のタイプの正ニッケル電極を有する同様な対照電池の600サイクル後の代表的な放電曲線を破綻で示す。

第2図は第1図の電池のアンペア-時容量を示す曲線を本発明の場合の実験及び対照電池の場合の破綻で示す。

代理人 弁理士 秋沢政光

他1名

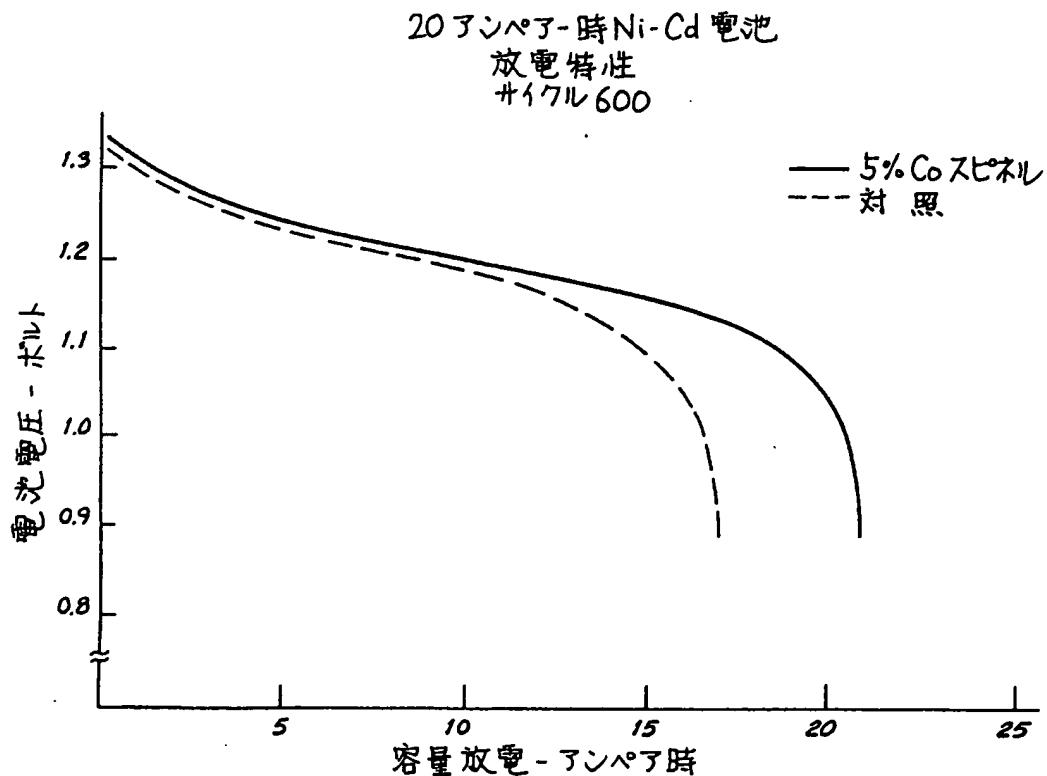


FIG. 1